

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST**

Generate Collection

L8: Entry 14 of 20

File: DWPI

Apr 15, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1995-332927

DERWENT-WEEK: 200233

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Paper used for filter as non-woven fabric - comprises base paper, and polymer derived from non-crosslinking vinyl monomer

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

OTSUKA KAGAKU YAKUHI KK

SAKB

PRIORITY-DATA: 1993JP-0184517 (June 28, 1993)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PUB-DATE        | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC   |
|---------------|-----------------|----------|-------|------------|
| JP 3274546 B2 | April 15, 2002  |          | 008   | D21H021/36 |
| JP 07229094 A | August 29, 1995 |          | 009   | D21H021/36 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO       | APPL-DATE     | APPL-NO        | DESCRIPTOR     |
|--------------|---------------|----------------|----------------|
| JP 3274546B2 | June 28, 1993 | 1993JP-0184517 |                |
| JP 3274546B2 |               | JP 7229094     | Previous Publ. |
| JP 07229094A | June 28, 1993 | 1993JP-0184517 |                |

INT-CL (IPC): D21 H 19/20; D21 H 21/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07229094A

BASIC-ABSTRACT:

The paper (P) comprises (P1) a base paper, (P2) a polymer derived from non-crosslinking vinyl monomer composed of recurring unit of formula (I). (P2) polymer is adhered onto surface of (P1) base paper or into inner part of (P1).

In (I), R1 = H or methyl; A = phenylene; R2 = 1-2C alkylene; B = gp. contg. a quat. ammonium salt or a betaine-cpd.; B is of formulae (II), (III) or (IV); X and Y are monovalent or divalent anion; R3 = 6-18C alkyl; R4 = 2-10C alkylene; R5, R6, R7 and R8 = 1-3C alkyl; R9 = 1-3C alkylene. All of the gps. contain substituted gp.

USE - The paper is used for filter as nonwoven fabric, wet tissue for wiping dirty substances, wrapping material for foods to keep its freshness, etc.

ADVANTAGE - The paper has a superior anti-bacterial property giving no deterioration by affection of bacteria, and is produced in a simple and safety process.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PAPER FILTER NON WOVEN FABRIC COMPRISE BASE PAPER POLYMER DERIVATIVE NON  
CROSSLINK VINYL MONOMER

DERWENT-CLASS: A14 A88 A92 A97 D22 F09 J01

CPI-CODES: A12-W06; D09-A01; F05-A06; J01-H;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-229094

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| D 2 1 H 21/36<br>19/20    |      |        | D 2 1 H 1/34 | D      |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-184517

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 藤原 忠男

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 大門 恵美子

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 森 浩司

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 弁理士 田村 巖

最終頁に続く

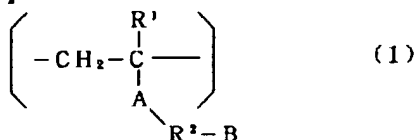
(54) 【発明の名称】 抗菌性を有する紙

(57) 【要約】

【目的】 安全で、簡略な工程で製造でき、しかも強い抗菌性を有する紙を提供する。

【構成】 非架橋性ビニルモノマーから誘導される構成単位と一般式1で表わされる構成単位を含むビニル系共重合体を有効成分とするポリマーを紙基材の表面に付着させ、或いは紙基材の内部に含有させることにより得られる抗菌性を有する紙。

【化1】

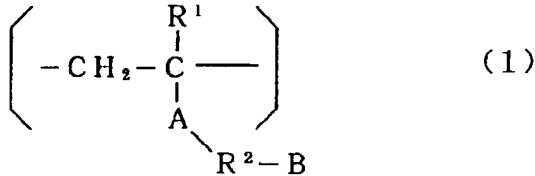


1

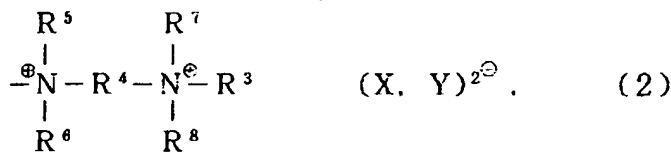
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非架橋性ビニルモノマーから誘導される構成単位と一般式1で表わされる構成単位を含むビニル系共重合体を有効成分とするポリマーを紙基材の表面に付着させ、或いは紙基材の内部に含有させてなる抗菌性を有する紙。

## 【化1】

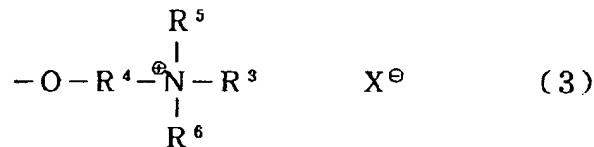


10

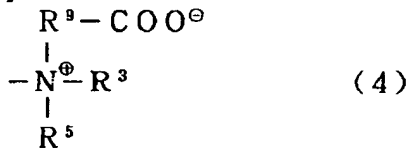


\*

## 【化3】



## 【化4】



〔式中、X、Yはアニオンで同一又は異なつていてもよく、X、Yがそれぞれ1価のアニオン或いは(X、Y)が2価のアニオン1個であつてもよい。R<sup>3</sup>は炭素数6～18のアルキル基、R<sup>4</sup>は炭素数2～10のアルキレン基、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は同一又は異なつていてもよく、炭素数1～3のアルキル基、R<sup>9</sup>は炭素数1～3のアルキレン基を示し、いずれも置換基を含んでいてもよい。〕

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性を有する紙に関し、細菌による劣化のない紙を提供すると共に、例えば不織布に用いてフィルター部材に、ウェットティッシュに用いて汚れを拭い去る用途に、或いは食品梱包用紙に用いて鮮度保持に、その他、抗菌性を必要とする種々の分野において広範囲に利用できるものである。

## 【0002】

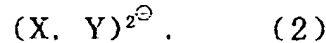
【従来の技術】紙は各種セルロース繊維や添加剤により構成されており、細菌や真菌等に汚染されやすい。その結果、紙の劣化、環境汚染さらには人体への悪影響などが問題となつている。そこで、これらの防止対策が研究※50

2

\*〔式中R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を、Aはフェニレン基を、R<sup>2</sup>は炭素数1～2のアルキレン基を、Bは第4級アンモニウム塩またはベタイン型化合物を含有する基を示し、Aは置換基を含んでいてもよい。〕

【請求項2】 化合物(1)においてBが一般式2～化4で表わされる基である請求項1の抗菌性を有する紙。

## 【化2】



※されている。また、紙は容易に焼却可能な材料であり、梱包材料や輸送容器材料としても用いられているが、これに抗菌性を付与することによって食品包装用途や医療廃棄物輸送用容器等の様々な分野に利用可能な極めて有用性の高い材料を得ることができる。そのために紙に抗菌性を付与する研究もなされている。

30

【0003】これまでに提案されてきた抗菌性を有する紙として、例えば抗菌性金属をゼオライトに担持させたもの(特開平4-73294号)がある。しかし、このものは金属イオンが経時的に着色する恐れがあり、色調が重要な用途等への使用にあつては問題がある。また、ゼオライト自体は紙基材への接着性が殆どないため、一旦ステープルファイバー等に織り込んだ後、原料パルプと混抄して用いなければならないほど、複雑な工程を要するものである。更には、抗菌性能も十分満足のできるものではなかった。

40

【0004】また、水に容易に分散する製紙用繊維と水不溶性のカルボキシメチル化パルプを混抄してなる清掃物品(特開平1-168999号)も提案されている。しかし、このものも上記特開平4-73294号のものと同様、混抄に複雑な工程を要するうえ、抗菌力も弱いという欠点があつた。更に、キチンまたは/及びキトサンを担持させてなる紙が特開平2-127596号に提案されている。この方法ではキチン等の酸性水溶液を紙基材に接触させた後に更にアルカリ処理せねばならないという工程上の複雑さがあり、抗菌性についても十分と

はいえない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安全で、簡略な工程で製造でき、しかも強い抗菌性を有する紙を提供することにある。

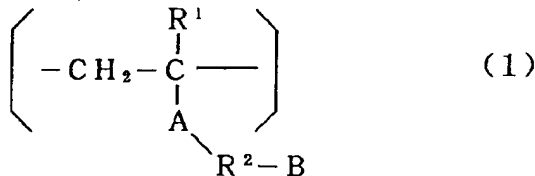
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は非架橋性ビニルモノマーから誘導される構成単位と一般式1で表わされる構成単位を含むビニル系共重合体を有効成分とするポリマーを紙基材の表面に付着させ、或いは紙基材の内

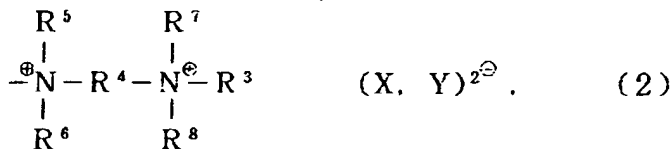
部10に含有させてなる抗菌性を有する紙に係る。

【0007】

【化5】

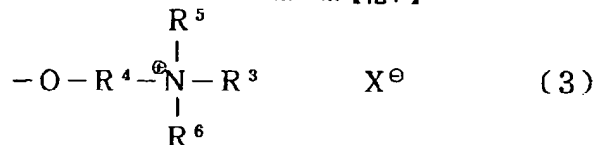


\*



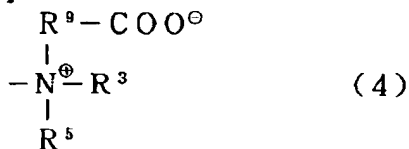
【0011】

※ ※【化7】



【0012】

【化8】



【0013】〔式中、X、Yはアニオンで同一又は異なつていてもよく、X、Yがそれぞれ1価のアニオン或いは(X、Y)が2価のアニオン1個であつてもよい。R<sup>3</sup>は炭素数6～18のアルキル基、R<sup>4</sup>は炭素数2～10のアルキレン基、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は同一又は異なつていてもよく、炭素数1～3のアルキル基、R<sup>9</sup>は炭素数1～3のアルキレン基を示し、いずれも置換基を含んでいてもよい。〕

【0014】以下、上記ビニル系共重合体を単に本発明の有効成分と称することがある。本発明の有効成分は広範囲にわたつて強力な抗菌スペクトルを有し、溶媒可溶で、紙を構成する基材への接着力が強く、且つ、皮膜を形成し易いという利点がある。本発明の有効成分を抗菌★50

\*【0008】〔式中R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を、Aはフェニレン基を、R<sup>2</sup>は炭素数1～2のアルキレン基を、Bは第4級アンモニウム塩またはベタイン型化合物を含有する基を示し、Aは置換基を含んでいてもよい。〕

【0009】本発明の該ビニル系共重合体において一般式(1)のBとしては例えば下記構造式(2)～(4)で表される基を挙げることができる。

【0010】

【化6】

★剤として紙基材の表面に付着させ、或いは紙基材の内部に含有させれば、抗菌剤の溶出や剥離の少ない、長期間にわたつて優れた抗菌性を持続することのできる紙を得ることができる。しかも、本発明の有効成分は高分子化合物であるから紙基材本来の物性を損なうことがなく、また無色透明であるので色調にも影響を与えることもない。更に、本発明の有効成分はマウス急性経口毒性5,000mg/kg以上と極めて安全な化合物であるうえ、皮膚刺激性もなく、人体に対しても安心して使用することができる。

【0015】一般式(1)において、R<sup>3</sup>のアルキル基は炭素数が6～18の範囲のものが用いられるが、抗菌力の観点から、8～14がより好ましい。尚、アニオンについては特に限定されず、例えば、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、酢酸イオン、メチル硫酸イオン、ベンゼルスルホン酸イオン、クロルベンゼルスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンなどの1価の陰イオン、硫酸イオン、メチルリン酸イオンなどの2価の陰イオンを挙げることができる。共重合体の数平均分子量Mnは5,000～5,000,000、好ましくは10,00

0~2,000,000、 $M_w/M_n=1.1\sim7.0$  ( $M_w$ は重量平均分子量)が望ましい。

【0016】該共重合体に於いて構成単位(1)の比率は、0.1~90モル%、好ましくは5~60モル%である。

【0017】該共重合体は例えば特開平4-342504号に示された方法で製造できる。即ち、まずクロロ( $C_{1\sim2}$ アルキル)スチレン類と共重合可能な非架橋性ビニルモノマーとを共重合させて、共重合体となし、次いでこのクロロアルキル基のクロル(塩素)原子を前記の第4級アンモニウム塩またはベタイン型化合物で置換することにより製造される。また予め、クロロアルキルスチレン類の塩素原子を第4級アンモニウム塩またはベタイン型化合物で置換した後、共重合可能な非架橋性ビニルモノマーと共重合させて製造することもできる。

【0018】本発明で使用されるクロロ( $C_{1\sim2}$ アルキル)スチレン類としては、 $p$ -クロロメチルスチレンが好適であるが、他の置換基を有するクロロ( $C_{1\sim2}$ アルキル)スチレン誘導体であつてもよい。

【0019】非架橋性ビニルモノマーとしては例えば、スチレン、 $p$ -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸エチル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル系モノマー；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル系モノマー；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル系モノマー； $N$ -メチルアクリルアミド、 $N$ -エチルアクリルアミド、 $N$ -メチルメタクリルアミド、 $N$ -エチルメタクリルアミド等の $N$ -アルキル置換(メタ)アクリルアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー等が挙げられるが、クロロメチルスチレン類と共重合可能なモノマーであれば、前記モノマーに限定されない。これらの単量体は、単独でまたは2種以上混合して用いることが可能である。

【0020】クロロアルキルスチレン、非架橋性共重合ビニルモノマーの共重合に当たつての仕込みモル比は、1~60:40~99程度が好ましい。

【0021】共重合の方法としては、従来公知の塊状重合、溶液重合、懸濁重合等を用いることができる。

【0022】尚、化合物(1)のアニオンについては、公知の手法に従つて、望ましいタイプのものを得ることができる。例えば、あらかじめクロロアルキルスチレン類と第4級アンモニウム塩またはベタイン型化合物とを反応させた段階で、あるいは、最終化合物とした該共重合体の段階で、それぞれの化合物を可溶性溶媒に溶解したのち、希望アニオンを含有する塩を加え、反応後、濃縮、乾燥、精製する方法等によつて、アニオンを交換することができる。

【0023】該共重合体はクロロアルキルスチレン類と非架橋性ビニルモノマーとのコポリマーを原料としているため、クロロアルキルスチレン類のホモポリマーを原

料としたものに比べ、以下の点で優れている。

【0024】即ち、前記コポリマーを用いて第4級アンモニウム塩またはベタイン型化合物を導入した場合は、前記ホモポリマーを用いた場合に比べ、未反応クロロアルキル残基が少ないため、物性の安定性と、人体に対する安全性に優れている。その上、クロロアルキルスチレン類よりも安価な非架橋性ビニルモノマーを用いて共重合することにより、製造コストの低下を図ることができる。本発明において上記ビニル系共重合体は被膜を形成しやすく、かつ、接着力が大きい。

【0025】本発明の有効成分を紙基材に担持させる方法としては、浸漬、噴霧、あるいは塗布等の既知の手段を用いて行うことができる。その際に使用する処理液には、本発明の有効成分の単独溶液を用いてもよいし、或いは紙表面への付着性を高めるために例えばロジン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、オキシプロピルセルロース、オキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ワックスエマルジョン、澱粉、膠、酢酸ビニル共重合体、ジメチルシロキサン系コーティング剤、メチルヒドロジェンポリシロキサン系コーティング剤、メチルトリクロロシロキサン系コーティング剤、シランカップリング剤、フッ素樹脂系コーティング剤等をあわせて用いてもよい。

【0026】また、本発明の有効成分と市販の抗菌剤等を混合して使用することもできる。混合使用できる抗菌剤等としては特に限定されず、例えば、塩化ベンザルコニウム、塩酸アルキルジアミノエチルグリシン、3-(トリメトキシシリル)- $\alpha$ -プロピルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール、2-(カルボメトキシアミノ)ベンゾイミダゾール、及び $N$ -(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミドなどを挙げるができる。

【0027】処理液に用いる溶媒としては本発明の有効成分を溶解するものであれば特に制限されないが、安全性の観点から水、エタノールおよびこれらの混合溶媒が好ましい。例えばエタノール/水混合溶媒の場合は容量費で5~80/95~20程度の混合割合で使用できる。処理液中の本発明の有効成分の溶液濃度としては0.1~2.0w/v%が好適である。

【0028】本発明に用いることのできる紙基材としては、特に限定されず、例えばトウヒ、モミ、マツ、カラマツなどの針葉樹繊維、ポプラ、カバ、ブナ、ヤナギ、ユーカリ、ニレなどの広葉樹繊維、亜麻、大麻、黄麻、コウゾ、ミツマタ、ガンピなどの韌皮繊維、芭蕉、アバカなどの葉繊維、稲わら、麦わらなどの稲科繊維、綿などの種毛繊維や、竹、アシ、エスパルト等の植物繊維、及び合成繊維混抄紙、無繊維紙、不織布等を挙げることができる。

【0029】

【実施例】次に本発明を実施例により説明する。

## 【0030】実施例1

常法の溶液重合により、p-クロロメチルスチレン（CMSと略す）45.9g（0.30モル）とスチレン（STと略す）72.8g（0.70モル）との共重合反応を行うことにより、白色ポリマーが生成した。反応混合溶液を冷却後、デカンテーションにより、該白色ポリマーを取り出し、次に、テトラヒドロフラン／メタノール系で再沈殿を3回くりかえし、未反応モノマーを除去、精製した。該精製ポリマーを一昼夜、加熱減圧乾燥したところ、白色粉末状のポリマー（PCSと略す）99.4g（収率91.3%）

が得られた。該PCSについて、<sup>1</sup>H-NMR、IR、CHN分析、全ハロゲン定量（酸素フラスコ燃焼法）およびGPC分析（標準物質ポリスチン）を行つたところ、分子量Mn=15.0万、多分散度Mw/Mn=1.6、CMS/STのモル比=3/7であつた。

【0031】攪拌機、還流コンデンサー、温度計及び滴下ロートをつけた200ml四ツ口フラスコにベンゼン50ml及びエタノールアミン（和光純薬工業、試薬1級、以下EAと略す）6.1g（0.1モル）を仕込んだ後、攪拌下、金属ナトリウム2.5g（0.11モル）を徐々に加えた。添加後、5～10℃で5時間反応させた。

【0032】反応終了後、ベンゼンを除去し、上記で得られたPCS 98.0g（CMSに対して0.090当量）及びテトラヒドロフラン100mlを加え、還流下、24時間反応させた。反応後、得られたポリマー（以下、PCS-EAと略す）はアセトン／メタノールで再沈殿後、洗浄、乾燥した。収量92.5g（EAに対する収率83.1%）。

【0033】次に、PCS-EA 92.5g（CMSに対して0.083当量）に40%ホルマリン溶液20g（HCHOに対して0.27モル）及びギ酸20g（0.43モル）を加え、60～80℃で8時間反応させた。得られたポリマー（以下PCS-DAと略す）はアセトン／メタノール系で再沈殿、洗浄、乾燥した。収量87.7g、PCS-EAに対する収率89.0%。

【0034】該PCS-DA 87.7g（CMSに対して0.074当量）、ラウリルブロマイド（LBと略す）21.2g（0.085モル）及びエチルアルコール100mlを500mlナス型フラスコに入れて90℃、24時間反応させ、ポリマー（以下PCS-TAと略す）93.1gを得た。対PCS-DA収率90.5%。

## 【0035】実施例2

実施例1で得られたPCS 40.3g（CMSに対して0.037当量）にテトラクロロエチレンを加え、攪拌下に、N-メチル-N-ドデシルアミン11.1g（0.056モル）を滴下、4時間還流後、苛性カリ水溶液とメタノール混合液中に、反応混合物を入れ、遊離アミンが検出されなく

なるまでメタノールで洗浄した。生成したポリマー（以下PCS-AAと略す）の収量42.5g、収率91.9%（対PCS）であつた。

【0037】次に該ポリマー PCS-AA 42.5g（CMSに対して0.036当量）とモノクロロ酢酸メチル5.5g（0.051モル）をテトラクロロエチレン溶液中、攪拌下、4時間還流した。次に、この混合溶液に1-NのNaOH水溶液を加え、アルカリ性にした後、濾過、メタノールで洗浄した。加熱減圧乾燥後、白色粉末状のポリマー（PCT-BTと略す）が41.9g（対PCS-AA収率94.1%）得られた。尚、PCS-BTはオレンジII法による比色定量によつて定量した。

【0038】また、実施例1と同様の分析により分子量Mn=23.4万、多分散度Mw/Mn=2.0、四級化度=30.0%であつた。結果を表1及び表2に示す。

## 【0039】実施例3

N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン（以下TMHと略す）27.5g（0.16モル）をアセトニトリル50mlに溶解し室温で攪拌下これにLB 10.0g（0.4モル）を滴下、引き続いて70℃で3時間加熱した。次に反応液を室温まで冷却し、生じた白色沈殿を濾過すると、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン-N,N'-ジラウリルジブロマイドが0.13g（対LB副生率1.0%）副生していた。濾液を減圧下で濃縮し大部分のTMHを留去し、生じた白色ペースト状残渣をヘキサン40mlで洗浄し、デカンテーションによりヘキサン層を分離すると未反応TMHが完全に除去され、白色ワックス状物質が得られた。このものを真空ポンプで減圧乾燥するとN,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン-N-ラウリルブロマイド（以下TML-C6と略す）が15.6g生成していた（耐LB収率92.5%）。

【0040】TML-C6 15.6g（37ミリモル）をアセトン200mlに溶解し室温で攪拌下これに4-クロルメチルスチレン5.2g（34ミリモル）を滴下した。次に50℃で17時間加熱すると白色結晶が析出してきた。反応液を室温まで冷却し生じた白色結晶を濾過して単離し冷アセトンで洗浄後乾燥するとN,N,N',N'-テトラメチル-N-ラウリル-N'-（4-ビニル）ベンジルヘキサメチレンジアンモニウムブロマイドクロライド（TMLS-C6と略す）が17.2g（対CMS収率88.2%）が生成していた。

【0041】上記TMLS-C6 17.2g（30ミリモル）とスチレン7.3g（70ミリモル）をメタノール10mlに溶解しこれにAIBN 50mg（0.3ミリモル）をメタノール2mlに溶解した液を加えた。この混合物を窒素雰囲気下で65℃で22時間攪拌すると粘稠溶液となつた。反応液を多量の水の中に投入して重合反応を停止し生じた白色重合体を濾過して単離し、減圧乾燥することにより白色ポリマーを得た。メタノールに再溶解後、水中に投入する

操作を2回繰り返して精製、乾燥することにより白色粉末状ポリマー（OBAQと略す）を23.2g（収率94.8%）を得た。

【0042】OBAQはIR、<sup>1</sup>H-NMR及びCHN分析より、TMLS-C<sub>6</sub>とスチレンとの共重合体であることを確認した。尚、GPC分析の結果からポリスチレンを標準物質として、分子量Mn=15.8万、多分散度Mw/Mn=4.1であつた。コロイド滴定法と全ハロゲン定量（酸素フラスコ燃焼法）から、第四級アンモニウム塩の含有量を定量したところ、34.5%であつた。結果を

表1及び表2に示す。

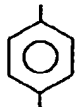
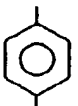
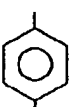
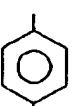
【0043】実施例4

実施例3で得られた化合物OBAQ 15.1g（10ミリ当 \* 量）をメタノール/水=1/4の混合溶媒21中に溶解

後、無水酢酸ソーダ 49.2g（0.60モル）を加え、室温で24時間、攪拌を続けた。この溶液を濃縮した後、真空ポンプで室温下に、減圧乾燥したところ、白色粉末状混合物が得られた。該白色粉末状混合物にクロロホルム 300mlを加え、ナトリウム塩を分別した後、クロロホルム溶液を濃縮し、析出した白色粉末を、一昼夜、加熱減圧乾燥したところ、白色粉末ポリマー（OBAAと略す）が13.0g（8.9ミリ当量）生成していた（OBAQに対するOBAAの収率89%）。実施例3と同様の分析を実施した結果を表1及び表2に示す。

【0044】

【表1】

| 実施例 | 化合物    | A   | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>     | B  |
|-----|--------|---|----------------|--------------------|--|
| 1   | PCS-TA |    | H              | -CH <sub>2</sub> - | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}^+-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$<br>Br <sup>-</sup>  |
| 2   | PCS-BT |  | H              | -CH <sub>2</sub> - | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COO}^- \\   \\ -\text{N}^+-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$   |
| 3   | OBAQ   |  | H              | -CH <sub>2</sub> - | $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   \\ -\text{N}^+-(\text{CH}_2)_6-\text{N}^+-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\   &   \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$<br>Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> |
| 4   | OBAA   |  | H              | -CH <sub>2</sub> - | $\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   \\ -\text{N}^+-(\text{CH}_2)_6-\text{N}^+-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\   &   \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$<br>2 AcO <sup>-</sup>                |

【0045】

※ ※【表2】

1 1

1 2

| 実施例 | 化合物    | 合計収率<br>(%) | 分子量<br>(Mn) (万) | 多分散度<br>(Mw/Mn) | 四級化度<br>(%) |
|-----|--------|-------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 1   | PCS-TA | 75.0        | 20.0            | 1.9             | 30.0        |
| 2   | PCS-BT | 86.5        | 23.4            | 2.0             | 30.0        |
| 3   | OBAQ   | 77.3        | 15.8            | 4.1             | 34.5        |
| 4   | OBAA   | 66.5        | 16.0            | 3.1             | 34.5        |

## 【0046】比較例1～2

市販抗菌剤 塩化ベンザルコニウム (BACと略す) を比較例1、市販抗菌剤銀含有ゼオライト系化合物 (Ag-Zと略す) を比較例2とした。尚、比較例2は、次の実施例5で加工紙を調製する際に、重合度1700の完全ケン化PVA水溶液中で使用した。

## 【0047】実施例5 (抗菌性を有する紙の調製)

表1及び2の4化合物、PCS-TA、PCS-BT、OBAQ及びOBAAを夫々別々に、エタノール/水=2/8の混合溶媒に0.2w/w% (2,000ppm) 濃度になるように4種類の抗菌剤溶液を調製した。次に坪量20g/㎡<sup>2</sup>の和紙約40gづつを取って精秤し、前記、抗菌剤溶液 1000ml中に浸した。ポリエチレン製の手袋をして、この和紙を軽く絞る、再び該溶液に浸す操作を合計3回繰り返した。最後に、全体の重量が125gになるように絞って、60℃で一昼夜減圧乾燥した。この和紙中の抗菌性化合物含有量は、乾燥和紙g当たり約3mgであつた。これらの抗菌性を有する紙 (加工紙と略す) は1回、水洗、乾燥後、次の抗菌試験に使用した。

【0048】表1及び2の4化合物の代りに比較例1及び2の殺菌剤を用いた他は、実施例5の方法に準じて操\*

\* 作し、比較例1及び2の加工紙を得た。

## 【0049】試験例1 (加工紙の抗菌試験)

供試菌としてEscherichia coli K12 OUT8401を用い、ブイヨン培地で37℃、一夜間前培養した後、減菌リン酸緩衝生理食塩水で希釈し、1ml中の菌数が約10<sup>6</sup> cells/mlとなるように調製、これを試験用菌体懸濁液 (菌体懸濁液と略す) とした。次に、実施例5で得られた加工紙を夫々約2cm×3cmの大きさ (約0.012g) に切り取り、4cm立方体の蓋付きプラスチックの箱 (箱と略す) に入れ、前記、菌体懸濁液0.1mlを加え、25℃で培養した。培養開始後、0、0.5、1.0、3.0時間後、加工紙を箱から取り出し、Tween-80 0.2%を加えた減菌生理食塩水 10ml中にて菌体を洗い出した。この菌体含有生理食塩水を10倍段階希釈した後、夫々0.1mlを取り、残存菌数を常法により、平板培養法でコロニーカウントした。尚、加工紙無添加の菌体懸濁液についても同様の試験を行い、対照 (Control) とした。結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

## 加工紙の抗菌試験結果 (菌体懸濁液 1ml中の生菌数の経時変化)

| 供試サン<br>プル | 25℃振盪時間 (Hr)      |                   |                   |                   |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|            | 0時間               | 0.5時間             | 1.0時間             | 3.0時間             |
| No. 1      | $1.0 \times 10^6$ | <10               | 0                 | 0                 |
| No. 2      | $1.0 \times 10^6$ | 120               | 0                 | 0                 |
| No. 3      | $1.0 \times 10^6$ | <10               | 0                 | 0                 |
| No. 4      | $1.0 \times 10^6$ | <10               | 0                 | 0                 |
| 比較例 1      | $1.0 \times 10^6$ | $5.7 \times 10^3$ | $2.0 \times 10^3$ | <10               |
| 比較例 2      | $1.0 \times 10^6$ | $5.7 \times 10^3$ | $2.0 \times 10^3$ | <10               |
| 対照         | $1.0 \times 10^6$ | $1.4 \times 10^6$ | $1.5 \times 10^6$ | $1.7 \times 10^6$ |

表中<10表示は測定限界によるもので生菌数の不検出を示す。

#### 【0051】試験例2 (表1の化合物の兔皮膚刺激性試験)

ニュージーランドホワイト種雌性兎を用いて、表1の化合物の皮膚一次刺激性を調べた。予め乳鉢内で0.5gの被験物質に0.5mlの注射用蒸留水を加えペースト状にし、その全量を回収しリント布に塗布した。一方、動物の背部被毛を刈毛し、アイランドスキンの少ない3匹の動物を選抜した。試験開始約24時間前に動物の背部被毛を刈毛し、除毛剤で除毛した。試験部位として各動物当たり脊椎中線の左右それぞれ2カ所ずつ計4カ所を設けた。被験物質は $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ のリント布に均一に塗布し、それらを絆創膏を用いて試験部位の皮膚に閉塞貼付した。対\*

\*照として0.5mlの注射用蒸留水を塗布したリント布のみを同様に貼付した。リント布の貼付は試験部位毎の感受性の差を考慮し、動物毎に無作為に選んだ。暴露時間は4時間とし、暴露終了時に、皮膚に残存した被験物質は微温湯を浸した脱脂綿で軽く拭き取るにより除去した。

【0052】暴露終了後の試験部位における皮膚反応は、OECDの皮膚刺激性の評価基準 [表4] に従って評価した。観察時間は暴露終了後30分及び暴露後1日から皮膚反応の消失するまでとし、最長14日後まで観察した。結果を表5に示した。

#### 【0053】

【表4】

#### 紅斑及び痂皮の形成

紅斑なし.....0  
非常に軽度の紅斑 (かろうじて識別できる) .....1  
はつきりした紅斑.....2  
中等度ないし高度紅斑.....3  
高度紅斑 (beet redness) からわずかな痂皮の形成 (深部損傷) まで.....4

#### 浮腫の形成

浮腫なし.....0  
非常に軽度の浮腫 (かろうじて識別できる) .....1  
軽度浮腫 (はつきりした膨隆による明確な縁が識別できる) .....2  
中等度浮腫 (約1mmの膨隆) .....3  
高度浮腫 (1mmの膨隆と暴露範囲を越えた広がり) .....4

#### 【0054】

※ ※【表5】

15

16

| 被験物質 | 観察項目 | 暴露終了後の経過 |     |     |     |     |     |     |     |
|------|------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|      |      | 30分      | 1日  | 2日  | 3日  | 5日  | 7日  | 10日 | 14日 |
| 対照   | A    | 0.0      | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      | B    | 0.0      | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 実施例  | 1    | A        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      |      | B        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      | 2    | A        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      |      | B        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      | 3    | A        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      |      | B        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      | 4    | A        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
|      |      | B        | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

【0055】表5中、Aは紅斑及び痂皮を、Bは浮腫を示す。表5の結果より、本発明化合物は皮膚刺激性がな\*  
 \*いことがわかる。従つて、本発明の抗菌性を有する紙は安心して使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 村上 昭弘

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内